



TITLE:

Effect of Chiral Solvent and Pressure on the
Dynamic Screw-Sense Induction to
Poly(quinoxaline-2,3-diyl)s(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Takeda, Ryohei

CITATION:

Takeda, Ryohei. Effect of Chiral Solvent and Pressure on the Dynamic Screw-Sense Induction to Poly(quinoxaline-2,3-diyl)s. 京都大学, 2017, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2017-09-25

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k20714>

RIGHT:

学位規則第9条第2項により要約公開; 許諾条件により要旨は2017-12-25に公開

(続紙 1)

京都大学	博士（工学）	氏名	竹田 龍平
論文題目	Effect of Chiral Solvent and Pressure on the Dynamic Screw-Sense Induction to Poly(quinoxaline-2,3-diyl)s (ポリ（キノキサリン-2,3-ジイル）の動的らせん構造の誘起におけるキラル溶媒と圧力の効果)		
<p>（論文内容の要旨）</p> <p>本学位論文は、ポリ（キノキサリン-2,3-ジイル）（以下 PQX と略する）の主鎖らせん不斉に影響を与える外部因子として、圧力とキラル溶媒に着目しそれぞれについて検討を行った結果について述べたものであり、序章と 4 章から構成されている。第 1 章では、キラルな側鎖を有する PQX の圧力依存性らせん反転現象について述べている。第 2 章においては、新たな円偏光二色性（CD）測定用光学窓材として多結晶イットリウムアルミニウムガーネット（YAG）を用いて、400 MPa における CD スペクトル測定手法を開発し、400 MPa の静水圧下における PQX のらせん構造について論じている。第 3 章では、キラル溶媒によるアキラル PQX の主鎖の完全な一方向巻きらせん不斉の誘起と、その不斉触媒反応における高分子配位子としての利用について述べている。第 4 章では、キラル溶媒とアキラル溶媒の混合溶媒中に溶解したアキラル PQX の CD スペクトル測定に基づき、混合溶媒中におけるアキラル溶媒の効果について論じている。以下に各章の概要を記述する。</p> <p>第 1 章では様々なキラル側鎖を有する PQX の不斉らせん誘起における圧力の影響について、種々の溶媒中での静水圧印加状態での CD スペクトル測定によって調べている。これまでに、水溶液中の天然高分子の圧力印加による構造制御に関して報告が行われてきたが、有機溶媒中において人工らせん高分子のらせん不斉を圧力によって制御した例は報告されていなかった。本章における検討の結果、(S)-2-ブトキシメチル基を有する PQX は 1,2-ジクロロエタンまたは 1,1,2-トリクロロエタンとクロロホルムの混合溶媒（混合比 35：65）中において常圧（0.1 MPa）では右巻き構造を示したが、高静水圧（200 MPa）の印加によって左巻き構造へと反転することがわかった。また、圧力印加によるらせん不斉の反転は加圧と除圧に対して可逆的であることを見出した。本現象は有機溶媒中におけるらせん高分子の圧力依存性らせん反転の初めての例となった。</p> <p>第 2 章では多結晶 YAG を耐圧光学窓として有する高圧 CD セルの開発を行っている。高圧 CD スペクトル測定用光学窓材には、(1) 高圧力に耐えうる強度、(2) 広波長域における高い透過率、(3) 光学的等方性が求められており、これまでの高圧 CD スペクトル測定では、石英ガラスが光学窓として用いられてきた。しかし、その耐圧上限は 200 MPa に留まっており、新たな耐圧光学窓材が求められていた。本研究において、測定用光学窓材として YAG を用いることで 400 MPa での CD スペクトル測定が可能となり、1-クロロブタン中に溶解させた(S)-2-ブトキシメチル基を有する PQX の主鎖らせん構造は、0.1 MPa では右巻きをとるのに対し、200 MPa では左右ほぼ等量の混合物となり、400 MPa では左巻き優勢となることを見出した。</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	竹田 龍平
<p>第 3 章では、種々のアキラル側鎖を有する PQX をキラル溶媒に溶解させることで、キラル溶媒からの不斉転写に基づいたらせん不斉誘起を検討した。従来、らせん高分子の片巻らせんの誘起のためには、分子構造中にキラルな置換基を導入する方法が一般的であったが、<i>n</i>-プロポキシメチル基を側鎖に有するアキラルな PQX を光学活性リモネンに溶解させることで、主鎖らせん構造を一方向巻きに制御することに成功している。また、本手法によって得られた一方向巻きらせん構造は、不斉配位子の基本骨格として利用することが可能であり、不斉鈴木－宮浦クロスカップリングの配位子として用いることで、軸不斉ビナフチル生成物を高いエナンチオ選択性 (98% ee) で得ることに成功した。さらに、この不斉高分子配位子は他の不斉触媒反応にも応用可能であり、不斉ヒドロシリル化反応においても高いエナンチオ選択性 (92% ee) で生成物を得ることに成功している。</p> <p>第 4 章ではキラル溶媒による PQX 主鎖へのキラリティー転写について、さらなる知見を得るため、キラル溶媒／アキラル溶媒混合物中における PQX の不斉らせん誘起について検討を行っている。光学活性リモネンと種々のアキラル溶媒の混合溶媒中で <i>n</i>-プロポキシメチル基を側鎖に有する PQX の CD スペクトル測定を行った。測定結果について詳細に解析を行ったところ、キラル溶媒またはアキラル溶媒のいずれか一方が優先的にモノマーユニットを溶媒和することで、不斉らせん誘起に影響を与えるという現象を見出した。(R)-リモネンとアキラルなハロゲン溶媒の混合溶媒系ではアキラルなハロゲン溶媒が優先的に溶媒和してらせん不斉誘起が阻害され、(R)-リモネンに対して飽和炭化水素を混合溶媒に利用した場合は、(R)-リモネンが優先的に溶媒和し高効率ならせん不斉誘起が観測されることがわかった。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、PQX の主鎖らせん不斉誘起に与える、圧力ならびにキラル溶媒の影響について論じたものであり、得られた主な成果は次の通りである。

1. (S)-2-プトキシメチル基を有する PQX の有機溶媒中でのらせん不斉誘起が 200 MPa までの圧力に大きく依存し、常圧と 200 MPa でそれぞれ右巻きと左巻きのらせん構造をとることを見出した。
2. 多結晶イットリウムアルミニウムガーネット (YAG) が、新たな高压 CD スペクトル測定用光学窓材として十分な強度と透過性を兼ね備えていることを明らかにし、400 MPa 印加によるにおける PQX の不斉らせん構造の変化を明らかにした。
3. 光学活性溶媒への溶解により、キラルな側鎖を持たないアキラルな PQX に対し、完全な一方向巻きらせん構造が誘起されることを明らかにした。この光学活性溶媒からの不斉転写により得られた完全な片巻きらせん PQX は、高分子不斉配位子として機能し、不斉鈴木－宮浦クロスカップリング反応において最高で 98% ee の高いエナンチオ選択性を与えた。
4. 光学活性リモネンと種々のアキラル溶媒との混合溶媒中での PQX へのらせん不斉誘起の定量を行い、アキラル溶媒の分子構造によって PQX に対する溶媒和が大きく変化することを見出した。溶媒和能の低い飽和炭化水素溶媒を共溶媒として用いると、リモネンと PQX の相互作用が顕著となり、不斉誘起がより効率的となることを見出した。

以上本論文は、らせん高分子の主鎖らせん不斉に影響を与える外部環境として圧力とキラル溶媒を利用した、PQX 主鎖の不斉らせん構造の動的な制御について論じたものである。これらの結果は、今後の高分子キラル材料の発展にとって重要な、高分子のキラル構造制御における新たな指針となるものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 29 年 8 月 30 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

本論文は、京都大学学位規程第 14 条第 2 項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。

なお、本論文は、京都大学学位規定第 14 条第 2 項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める

要旨公開可能日： 平成 30 年 12 月 25 日以降